



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/081131 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 1/02 若松区北湊町 1 3 番 2 号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka (JP). 平井 俊晴 (HIRAI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県 北九州市 若松区北湊町 1 3 番 2 号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02852
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-100356 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒212-0013 神奈川県 川崎市 幸区堀川町 5 8 0 番地 Kanagawa (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石原 庸一 (ISHIHARA, Yoichi) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県 北九州市
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FINE METAL PARTICLES, METHOD FOR PREPARING SAID PARTICLES, COATING LIQUID CONTAINING SAID FINE PARTICLES FOR FORMING TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM, SUBSTRATE WITH TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM, AND DISPLAY

(54) 発明の名称: 金属微粒子、該微粒子の製造方法、該微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材、および表示装置

(57) Abstract: Fine metal particles which comprise iron and a metal other than iron, have an average particle diameter ranging 1 to 200 nm, and contain iron in an amount of 0.1 to 3.0 wt %; and a method for preparing the fine metal particles. The metal other than iron is preferably one or more metals selected from the group consisting of Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Ni, Co, Sn, Ti, In, Al, Ta and Sb. The fine metal particle may have the surface which is partly converted to an oxide or a hydroxide. The metal particles can be suitably used for forming a transparent electroconductive film which has a surface resistance as low as approximately  $10^2$  to  $10^4 \Omega/\square$ , is excellent in antistatic property, reflection preventing property and electromagnetic shielding property, and exhibits excellent reliability and durability.

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明の課題は、 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ 程度の低い表面抵抗を有し、帯電防止性、反射防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、信頼性や耐久性に優れた透明導電性被膜の形成に好適に用いることができる金属微粒子およびその金属微粒子の製造方法を提供する。

本発明は、鉄と鉄以外の金属とを含む金属微粒子であって、平均粒子径が $1 \sim 200 \text{nm}$ の範囲にあり、鉄の含有量が $0.1 \sim 3.0$ 重量%の範囲にある金属微粒子であり、前記鉄以外の金属がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbからなる群から選ばれる1種以上の金属であることが好ましい。また本発明に係る金属微粒子は、前記金属微粒子の表面の一部が酸化物および／または水酸化物になっていてもよい。

## 明 細 書

金属微粒子、該微粒子の製造方法、該微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材、および表示装置

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、特定量の鉄を含むために、優れた導電性を有するとともに分散安定性に優れ、導電性被膜中でイオン化や粒子成長などが生じにくい金属微粒子、該金属微粒子を含むポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液、このような透明導電性被膜形成用塗布液を用いて得られる、帯電防止性、電磁遮蔽性、信頼性および耐久性に優れた透明導電性被膜付基材、該透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えた表示装置に関する。

## &lt;背景技術&gt;

従来より、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板などの表示パネルの透明基材の表面の帯電防止および反射防止を目的として、これらの表面に帯電防止機能および反射防止機能を有する透明被膜を形成することが行われていた。

ところで、陰極線管などから放出される電磁波が人体に及ぼす影響が最近問題にされており、従来の帯電防止及び反射防止に加えてこれらの電磁波の遮蔽および電磁波の放出に伴って形成される電磁場の低減が望まれている。

これらの電磁波などを遮蔽する方法の一つとして、陰極線管などの表示パネルの表面に電磁波遮断用の導電性被膜を形成する方法がある。しかしながら、従来の帯電防止用導電性被膜であれば $10^7 \Omega/\square$ 程度以下の表面抵抗を有していれば十分であるのに対し、電磁遮蔽用の導電性被膜では $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ のような低い表面抵抗を有することが必要であった。

このように表面抵抗の低い導電性被膜を、従来のSbドープ酸化錫またはSnドープ酸化インジウムのような導電性酸化物を含む塗布液を用いて形成しようとする、従来の帯電防止性被膜の場合よりも膜厚を厚くする必要があった。しかしながら、導電性被膜の膜厚は、 $10 \sim 200 \text{nm}$ 程度にしないと反射防止効果は発現しな

いたため、従来のSbドーパ酸化錫またはSnドーパ酸化インジウムのような導電性酸化物を用いた場合には、被膜の表面抵抗が高くなるので、電磁波遮断性に優れるとともに反射防止性にも優れた導電性被膜を得ることが困難であるという問題があった。

また、低表面抵抗の導電性被膜を形成する方法の一つとして、Agなどの金属微粒子を含む導電性被膜形成用塗布液を用いて基材の表面に金属微粒子含有被膜を形成する方法がある。この方法では、金属微粒子含有被膜形成用塗布液として、コロイド状の金属微粒子が極性溶媒に分散したものが用いられている。このような塗布液では、コロイド状金属微粒子の分散性及び安定性を向上させるために、金属微粒子表面がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはゼラチンなどの有機安定化剤で表面処理されている。しかしながら、このような金属微粒子含有被膜形成用塗布液を用いて形成された導電性被膜は、被膜中で金属微粒子同士が安定化剤を介して接触するため、粒界抵抗が大きく、被膜の表面抵抗が低くならないことがあった。このため、製膜後、400℃程度の高温で焼成して安定化剤を分解除去する必要があるが、安定化剤の分解除去をするため高温で焼成すると、金属微粒子同士の融着や凝集が起り、導電性被膜の透明性が低下し、ヘーズが上昇するという問題があった。また、陰極線管などの場合は、高温に晒すと劣化してしまうという問題もあった。

さらに従来のAg等の金属微粒子を含む透明導電性被膜では、金属が酸化されたり、イオン化により粒子成長したり、また場合によっては腐食が発生することがあり、塗膜の導電性や光透過率が低下し、表示装置が信頼性を欠くという問題があった。

また、本願出願人は、たとえば、特開平10-188681号公報で、2種以上の金属からなる平均粒子径が1~200nmの複合金属微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液を提案しているが、このような、複合金属微粒子では、ポットライフの十分に長い塗布液を得ることは困難であった。

本願発明者らは、金属微粒子についてさらに検討した結果、金属微粒子中に特定量のFeを含めると、透明導電性被膜形成用塗布液の安定性が増大し、耐久性に優れた透明導電性被膜が得られることを見出して本願発明を完成するに至った。

なお、特開平11-80619号公報には、不純物として微量のFeが含まれていると、形成された透明導電性被膜の表面での導電性の分布がより均一になりかつ低抵抗になることが記載されている。また該特開平11-80619号公報には、金属微粒子中のFeの含有量として、0.0020~0.015重量%の範囲にあることが記載されている。また、Feの含有量が多くなると製膜性が悪くなることも記載されている。しかしながら、この特開平11-80619号公報に記載された金属微粒子では、塗布液の安定性が充分ではなく、得られる膜の強度が不十分であり、耐久性に劣るなどの問題点があった。

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ 程度の低い表面抵抗を有し、帯電防止性、反射防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、信頼性や耐久性に優れた透明導電性被膜の形成に好適に用いることができる金属微粒子、該金属微粒子の製造方法、該金属微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材、および該基材を備えた表示装置を提供することを目的としている。

#### <発明の開示>

本発明に係る金属微粒子は、鉄と鉄以外の金属とを含む金属微粒子であって、平均粒子径が1~200nmの範囲にあり、鉄の含有量が0.1~3.0重量%の範囲にあることを特徴としている。

前記鉄以外の金属がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbからなる群から選ばれる1種以上の金属であることが好ましい。

前記金属微粒子の表面の一部が酸化物および/または水酸化物になっていることが好ましく、前記金属微粒子濃度が0.5重量%の水分散液の流動電位が50~300  $\mu\text{eq/g}$ の範囲にあることが好ましい。

本発明に係る金属微粒子の製造方法は、水および/または有機溶媒からなる溶媒中、還元剤の存在下で、金属微粒子中の鉄の含有量が0.1~3.0重量%の範囲となるように、鉄の塩と鉄以外の金属の1種以上の塩を還元することを特徴としている。

前記製造方法では、鉄の塩と、鉄以外の1種以上の金属の塩とを還元して金属

微粒子を製造したのち、さらに、酸化剤を加え、金属微粒子表面の少なくとも一部を酸化してもよい。

本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、前記金属微粒子と極性溶媒とを含むことを特徴としている。

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、基材と、基材上の透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなる透明導電性被膜付基材において、透明導電性微粒子層が前記記載の金属微粒子からなることを特徴としている。

本発明に係る表示装置は、前記記載の透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴としている。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明について具体的に説明する。

##### [金属微粒子]

まず、本発明に係る金属微粒子について説明する。

本発明に係る金属微粒子は、鉄と鉄以外の金属からなっている。このような金属微粒子を構成する鉄と鉄以外の金属は、固溶状態にある合金を形成しても、固溶状態に無い共晶体を形成してもよく、また合金と共晶体が共存している状態であってもよい。なかでも、固溶状態にある合金の金属微粒子は導電性被膜に用いた場合、酸化やイオン化による金属微粒子の粒子成長が抑制され、塗膜の導電性や光透過率の低下が小さく、信頼性の高い透明導電性被膜付基材が得られる。

ここで“信頼性”とは、特に製造信頼性を意味し、充分な諸性能（導電性、透過率等）を有する製品の収率（歩留まり）が良いことを意味する。この信頼性は、特に本願ではポットライフの長い（塗布液の安定性が良い）塗布液によって実現される。通常、塗布液にかかわらず、充分な諸性能（導電性、透過率等）を有する製品の収率（歩留まり）が良い場合にも（製造）信頼性が高いと評価される。

このような金属微粒子の鉄以外の金属としては、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる少なくとも1種以上の

金属が挙げられる。

本発明に係る金属微粒子の好ましい金属の組合せとしては、Au-Fe、Ag-Fe、Pd-Fe、Pt-Fe、Rh-Fe、Ru-Fe、Cu-Fe、Ni-Fe、Co-Fe、Sn-Fe、Ti-Fe、In-Fe、Al-Fe、Ta-Fe、Sb-Fe等の他、Au-Cu-Fe、Ag-Pt-Fe、Ag-Pd-Fe、Au-Pd-Fe、Au-Rh-Fe、Pt-Pd-Fe、Pt-Rh-Fe、Cu-Co-Fe、Ru-Ag-Fe、Ni-Pd-Fe、Au-Cu-Ag-Fe、Ag-Cu-Pt-Fe、Ag-Cu-Pd-Fe、Ag-Au-Pd-Fe、Au-Rh-Pd-Fe、Ag-Pt-Pd-Fe、Ag-Pt-Rh-Fe、Cu-Co-Pd-Feなどが挙げられる。

本発明に係る金属微粒子の平均粒子径は1~200nm、好ましくは2~70nmの範囲にある。平均粒子径が1~200nmの範囲にあると、透明性の高い導電性被膜を得ることができる。

金属微粒子の平均粒径が200nmを越えると、金属による光の吸収が大きくなり、粒子層の光透過率が低下するとともにヘーズが大きくなる。このため被膜付基材を、たとえば陰極線管の前面板として用いると、表示画像の解像度が低下することがある。また、金属微粒子の平均粒径が1nm未満の場合には粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができないこともある。

また、金属微粒子中の鉄の含有量が金属微粒子の重量に対して0.1~3.0重量%、好ましくは0.2~2.0重量%の範囲にあることが望ましい。

このような範囲で鉄を含む金属微粒子は、導電性が均一であるとともに、低抵抗で、スクラッチ強度および耐久性に優れた透明導電性微粒子層を形成できる。

金属微粒子中の鉄の含有量が0.1重量%未満の場合は、合金的特性（純金属に対してイオン化しにくい特性）が弱く、鉄以外の金属の酸化やイオン化を充分抑制することができず、金属微粒子の粒子成長が起こり導電性や光透過率の低下が起こることがある。

金属微粒子中の鉄の含有量が3.0重量%を越えると、鉄以外の金属の種類によっても異なるが導電性が大きく低下することがあるので好ましくない。

このような金属微粒子は別の態様として、前記金属微粒子の表面の一部が酸化物および／または水酸化物になっていてもよい。この金属微粒子は、表面の25%



以上の範囲が酸化物および／または水酸化物で被覆されていることが望ましい。

前記した範囲で酸化物および／または水酸化物に被覆された金属微粒子は、粒子の分散性が高く、このため有機安定化剤を使用することなくポットライフの長い塗布液を得ることができる。金属微粒子表面の酸化物および／または水酸化物の被膜の割合が、25%未満の場合は、有機安定化剤等を用いることなく安定な金属微粒子分散液、あるいはポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液を得ることが困難となる。なお、粒子内部が酸化物および／または水酸化物に酸化された場合は、安定性が向上することもなく、導電性が低下する傾向にあるので好ましくない。

また、本発明に係る金属微粒子は、微粒子濃度（重量百分率：分散液100 g中の金属微粒子のグラム数）が0.5重量%の水分散液の流動電位が $50 \sim 300 \mu\text{eq/g}$ 、好ましくは $60 \sim 200 \mu\text{eq/g}$ の範囲にあるものが分散性の点で望ましい。流動電位がこのような範囲にあると、コロイダルシリカなどの金属酸化物コロイド粒子のように、分散安定性に優れ、このため金属微粒子が塗布液中で凝集することがなく、従来の金属微粒子を使用した塗布液のように有機安定化剤を多く使用することなくポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができる。流動電位が $50 \mu\text{eq/g}$ 未満のものは有機安定化剤等を用いることなく安定な金属微粒子分散液、あるいはポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができず、 $300 \mu\text{eq/g}$ より大きいと、導電性が低下する傾向にある。

なお、流動電位は、流動電位測定装置（Mutec社製：PCD 03PH）などで測定される。このような流動電位は、微粒子濃度が0.5重量%の水分散液で測定される。

このように金属微粒子表面の少なくとも一部が該金属の酸化物および／または水酸化物となっている金属微粒子、または微粒子濃度が0.5重量%の水分散液の流動電位が $50 \sim 300 \mu\text{eq/g}$ の範囲にある金属微粒子は、金属微粒子の内部の金属が酸化されたり、イオン化により金属微粒子が成長することが抑制され、基材などの腐食も発生することもない。このため塗膜の導電性や光透過率の低下が小さく、その結果、信頼性の高い透明導電性被膜付基材及び表示装置を得ることができる。さらには、この金属微粒子は、分散性や安定性に優れているので有機安定化剤の使用量を少なくでき、塗膜を形成した後に有機安定化剤を除去すること

が容易であり、また有機安定化剤が残存して導電性を阻害することを抑制することができる。また、従来のように有機安定化剤を除去するため被膜形成後の基材を400℃以上の高温で焼成する必要がなく、低温で除去することができるので高温焼成による金属微粒子の凝集及び／あるいは融着を防止できるとともに、得られる被膜のヘーズの劣化を防止できる。

以上のような本発明に係る金属微粒子は、特定量の鉄を含むために、高い導電性を保持するとともに、合金的特性が強く、導電性被膜に用いた場合に鉄以外の金属の酸化やイオン化を抑制することができ、粒子成長が抑制されるので導電性や光透過率の低下を抑制することができる。さらに、このような金属微粒子を使用すると、安定な金属微粒子分散液、あるいはポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができる。

本発明に係る金属微粒子は、得られる金属微粒子中の鉄の含有量が0.1～3.0重量%となるように鉄の塩を用いる以外は公知の方法 (Physicochemical and Engineering Aspects 109(1995)55-62, NanoStructured Materials, Vol.7, No.6, pp.611-618(1996) あるいは特開平10-188681号公報 (U. S. P-6136228号およびU. S. P-6180030号に対応) 参照) によって製造することが可能であり、たとえば以下の製造方法で製造することができる。

#### [金属微粒子の製造方法]

水および／または有機溶媒からなる溶媒中、還元剤の存在下で、金属微粒子中の鉄の含有量が0.1～3.0重量%の範囲となるように、鉄の塩と鉄以外の金属の1種以上の塩を還元する。具体的には、下記 (i) または (ii) の方法が挙げられる。

##### 方法 (i)

水および／または有機溶媒からなる溶媒中で、鉄の塩と鉄以外の金属の塩とを同時に、還元剤の存在下で還元する方法。

鉄は第2鉄 (3価) であっても、第1鉄 (2価) であってもよいが、特に、第2鉄が好ましい。

鉄の塩として具体的には塩化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等の有機酸塩等の塩およびこれらの混合物塩等が挙げられる。

つぎに、鉄以外の金属の塩としては、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sb等の金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の有機酸塩等の塩およびこれらの混合物塩等が挙げられる。具体的には、塩化金酸、硝酸銀、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化ルテニウム、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硝酸銅、塩化銅、クエン酸銅、四塩化チタン、塩化インジウム、硝酸インジウム等およびこれらの混合物塩等が挙げられる。ここで、有機酸塩はカルボン酸塩、多価カルボン酸塩等を含む。

水および／または有機溶媒からなる溶媒中の鉄の塩と鉄以外の金属の塩の濃度は、金属に換算した合計の濃度（重量百分率：溶液100 g中の金属のグラム数）が0.1～3.0重量%、さらには0.2～2.0重量%の範囲にあることが好ましい。

有機溶媒としては、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフリルアルコールなどのアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類が使用される。本発明では、溶媒は単独溶媒であっても、2種以上の混合溶媒であってもよく、さらには有機溶媒と水との混合溶媒であってもよい。

鉄の塩と鉄以外の金属の塩の濃度が、生成する金属に換算した合計の濃度で0.1重量%未満の場合は、金属微粒子の生成速度が遅くなったり、得られる金属微粒子の粒子径が不均一になる傾向があり、また金属微粒子の収率が著しく低下することがある。

鉄の塩および鉄以外の金属の塩の濃度が、金属に換算した合計の濃度で3.0重量%を越えると、金属イオンの還元析出が早すぎて得られる金属微粒子の粒子径が不均一になったり凝集する傾向にある。

つぎに、還元剤としては、硫酸第1鉄、硫酸アンモニウム第1鉄、蔞酸第1鉄、クエン酸3ナトリウム、酒石酸、L(+)-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。還元剤として水素化ホウ素ナトリウムや次亜リン酸ナトリウムを使用すると、金属微粒子中にB、Pが含まれてしまうが、硫酸第1鉄、硫酸アンモニウム第1鉄のような鉄塩を還元剤として用いると、B、Pを含まない導電性の高い金属微粒子を得ることができる。なお、本発明においては、金属微粒子を構成する前記金属微粒子を構成するための鉄の塩（第

2鉄塩）と還元剤として用いられる鉄の塩（第1鉄塩）とは明確に区別される。金属微粒子を構成するための鉄の塩は、ほぼ全量が金属微粒子の構成に関与するが、還元剤として用いられる鉄の塩は合金微粒子の構成に殆ど関与せず、洗浄などの操作によって通常除去される。ただし、機能としては明確に区別されるものですが、還元剤として用いたものも、酸化されれば金属微粒子を構成するものとなり得る。

このとき用いる還元剤の量は、鉄の塩と鉄以外の金属の塩との合計1モル당たりに0.1～5.0モル、さらには1.0～3.0モルの範囲にあることが好ましい。このような範囲にあれば金属微粒子の収率が高く、導電性が高い金属微粒子を得ることができる。

還元剤の量が、合計の金属の塩1モル당たりに0.1モル未満の場合は、還元能力が不十分なために金属微粒子の収率が低下し、また、得られる金属微粒子中の鉄の含有量が0.1重量%以下になることがあり、本願発明の鉄を含む金属微粒子の効果が得られないことがある。還元剤の量が、金属塩の合計の1モル당たり5.0モルを越えてもさらに収率が向上することもなく、還元剤によってはBやPを多く含む金属微粒子が得られ、導電性が不十分となることがある。

このような還元剤を用いた還元条件としては、金属塩を還元しうる条件であれば特に制限されるものではなく、前記した濃度に調製した金属塩に、還元剤を添加して、必要に応じて、加熱したり、攪拌すればよい。

さらに、本発明では、必要に応じて有機安定化剤を用いることができる。有機安定化剤としては、たとえばゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ヒドロキシプロピルセルロース、およびシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびその塩、ビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンなどの複素環化合物あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

有機安定化剤の添加は、還元剤の添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期でも良く、特に制限されるものではない。

このような有機安定化剤の使用量は、生成する金属微粒子1モルに対し有機系安定化剤を1～10モル、好ましくは2～8モル含まれていればよい。

有機安定化剤の量が1モル／モル金属未満の場合、得られる金属微粒子の分散性が不十分であり金属微粒子が凝集することがあり、10モル／モル金属を越えると残留する有機安定化剤により導電性が阻害されることがある。

また、本発明の方法では、上記還元して得られた金属微粒子の分散液を必要に応じて圧力容器中、約100℃以上の温度で加熱処理してもよい。このような加熱処理を行うと、粒子径がより均一な金属微粒子が得られる。

上記方法 (i) 以外に、下記方法 (ii) によって金属微粒子を調製することができる。

#### 方法 (ii)

鉄金属微粒子または鉄を含む合金微粒子の分散液に、鉄金属微粒子または鉄を含む合金微粒子よりも標準水素電極電位が高い金属の微粒子またはイオンを存在させて、鉄金属微粒子または／および鉄を含む合金微粒子上に標準水素電極電位が高い鉄以外の金属を析出させる方法。

方法 (ii) で使用される鉄金属微粒子または鉄を含む合金微粒子の分散液としては、特に制限されるものではないが、Fe、Ag-Pd-Fe、Ag-Fe、Ru-Feなどの微粒子分散液が使用される。

このような分散液は、たとえば鉄の金属塩、または鉄の金属塩と鉄以外の金属の1種以上の塩とを、還元剤の存在下で還元することによって調製することができる。また、前記した方法 (i) によって調製された鉄含有金属微粒子の分散液を使用することもできる。

このとき、金属微粒子を構成する鉄と、鉄以外の金属の標準水素電極電位の差(2種以上の金属を含む場合、標準水素電極電位の高い方と鉄との差)は、0.05 eV以上、好ましくは0.1 eV以上であることが望ましい。このとき、標準水素電極電位の最も高い金属は、金属微粒子中に金属微粒子の重量に対して97～99.9重量%の範囲で存在することが望ましい。標準水素電極電位の最も高い金属の含有量が97重量%未満または99.9重量%を超えて高い場合は金属微粒子の酸化およびイオン化抑制効果が小さく、信頼性が向上しないことがある。

この製造方法は、鉄以外の金属がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Co、Sn、Inなどの場合に、好適である。

還元剤としては、前記方法 (i) で例示したものが使用され、還元方法としても特に制限されるものではなく、前記方法 (i) で例示したものと同様である。

方法 (ii) でも、必要に応じて前記した有機安定化剤を用いてもよく、さらに還元して得られた金属微粒子の分散液を、必要に応じて圧力容器中で約100℃以上の温度で加熱処理してもよい。

有機安定化剤の添加は、還元剤の添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期でも良く、特に制限されるものではない。

#### 方法 (iii)

本発明では、上記のようにして得られた金属微粒子の分散液に、ついで酸化剤を加え、金属微粒子表面の少なくとも一部を酸化してもよい (方法 (iii))。

この酸化によって金属微粒子表面が酸化物および／または水酸化物となった金属微粒子を得ることができる。なお、表面は酸化物であっても、水酸化物であっても、さらには水酸化物と酸化物が混在していてもよい。

上記、酸化剤としては、たとえば酸素、過酸化水素、オゾンなどが用いられる。

このときの酸化剤の添加量は、酸化剤の種類によっても異なるが、金属微粒子表面の少なくとも一部 (概ね25%以上) を該金属の酸化物および／または水酸化物とすることができる程度であればよく、具体的には合計金属1モルに対して酸化剤が0.01～0.2モル、好ましくは0.02～0.15モルの範囲である。

酸化剤の添加量が0.01モル未満の場合は、金属微粒子表面の概ね25%以上を該金属の酸化物および／または水酸化物とすることができず、金属微粒子の流動電位が50～300  $\mu\text{eq/g}$  の範囲とならず、十分な分散安定性を有し、かつポットライフの長い透明導電性塗布液を得ることが困難である。さらには導電性や光透過率が低下することがあり、信頼性の高い導電性被膜付基材及び表示装置を得ることができないことがある。

また酸化剤の添加量が0.2モルを越えると金属微粒子表面だけでなく、金属微粒子内部も酸化される傾向があり、このため導電性が大きく低下することがある。

酸化条件も特に制限されるものではなく、必要に応じて加熱したり、攪拌などの処理を施してもよい。

[透明導電性被膜形成用塗布液]

つぎに、本発明の透明導電性被膜形成用塗布液について説明する。

本発明の透明導電性被膜形成用塗布液は、前記した金属微粒子と極性溶媒とを含んでいる。

透明導電性被膜形成用塗布液中の金属微粒子は、塗布液の重量に対して0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の量で含まれていることが望ましい。

本発明で用いられる極性溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類；酢酸メチルエステル、酢エチルエステルなどのエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

このような透明導電性被膜形成用塗布液には、上記金属微粒子以外の導電性微粒子が含まれていてもよい。

金属微粒子以外の導電性微粒子としては、公知の透明導電性無機酸化物微粒子あるいは微粒子カーボンなど（特開昭63-11519号およびU. S. P-6136228号参照）を用いることができる。

透明導電性無機酸化物微粒子としては、たとえば酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、SnまたはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンなどが挙げられる。

これらの導電性微粒子の平均粒径は、1～200nm、好ましくは2～150nmの範囲にあることが好ましい。

このような導電性微粒子は、前記金属微粒子1重量部当たり、4重量部以下の量で含まれていればよい。導電性微粒子が4重量部を超える場合は、導電性が低下し電磁波遮蔽効果が低下することがあるので好ましくない。

このような導電性微粒子を含有すると、金属微粒子のみで透明導電性微粒子層

を形成した場合と比較して、より透明性に優れた透明導電性微粒子層を形成することができる。また導電性微粒子を含有することによって、安価に透明導電性被膜付基材を製造することができる。

本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後の金属微粒子のバインダーとして作用するマトリックス成分が含まれていてもよい。このようなマトリックス成分としては、シリカからなるものが好ましく、具体的には、有機珪素化合物などの有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物、あるいは塗料用樹脂などが挙げられる。塗料用樹脂としては熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも使用できる。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フッ素樹脂、熱可塑性アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。このマトリックスは、前記金属微粒子1重量部当たり、0.01~0.5重量部、好ましくは0.03~0.3重量部の量で含まれていればよい。

また、本発明の金属微粒子は分散性、安定性に優れているので必ずしも必要はないが、金属微粒子の分散性をより向上させるため、透明導電性被膜形成用塗布液中に有機安定化剤が含まれていてもよい。このような有機安定化剤として具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ヒドロキシプロピルセルロース、およびシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびその塩、ビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンなどの複素環化合物あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

このような有機安定化剤は、金属微粒子1重量部に対し、0.005~0.5重量部、好ましくは0.005~0.2重量部含まれていればよい。有機安定化剤の量が0.005重量部未満の場合は十分な分散性と安定性が得られないことがあり、0.5重量部を超えてもさらに分散性や安定性が向上することなく、残留する有機安定化剤が多くなりこれにより導電性が阻害されることがある。

このような透明導電性被膜形成用塗布液を使用すれば、 $10^2 \sim 10^4 \Omega / \square$ の表面



抵抗を有する透明導電性微粒子層を形成することができるので、電磁波を遮蔽でき、電磁波の放出に伴って生じる電磁場を効果的に低減することができる。

特に、粒子表面が酸化されて、特定範囲の流動電位を有しているものは、分散性や安定性に優れ、このような金属微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液はポットライフが長く、この透明導電性被膜形成用塗布液を用いると導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、信頼性が高い透明導電性被膜が形成された透明導電性被膜付基材を得ることができる。また、この金属微粒子は、分散性や安定性に優れているので有機安定化剤の使用量を少なくでき、塗膜を形成した後に有機安定化剤を除去することが容易であり、また有機安定化剤が残存して導電性を阻害することを抑制することができる。また、従来のように有機安定化剤を除去するため被膜形成後の基材を400℃以上の高温で焼成する必要がなく、低温で除去することができるので高温焼成による金属微粒子の凝集、融着を防止できるとともに、得られる被膜のヘーズの劣化を防止できる。

#### [透明導電性被膜付基材]

次に、本発明に係る透明導電性被膜付基材について説明する。

本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記した金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が、ガラス、プラスチック、セラミックなどからなるフィルム、シートあるいはその他の成形体などの基材上に形成されている。

#### (透明導電性微粒子層)

透明導電性微粒子層の膜厚は、約5～200nm、好ましくは10～150nmの範囲にあることが好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

このような透明導電性微粒子層には、必要に応じて、上記金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス成分、有機安定化剤を含んでいてもよく、具体的には、前記と同様のものが挙げられる。

#### (透明被膜)

本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記透明導電性微粒子層の上に、前記透明導電性微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている。

透明被膜の膜厚は、50～300nm、好ましくは80～200nmの範囲にあることが好ま

しい。反射防止性能を付与するために、透明被膜の屈折率を導電性微粒子層よりも通常1.40～1.60程度低くする。

このような透明被膜は、たとえば、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、およびこれらの複合酸化物などから形成される。本発明では、透明被膜として、特に加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物からなるシリカ系被膜が好ましい。このような透明被膜が形成された透明導電性被膜付基材は、反射防止性能に優れている。

また、上記透明被膜中には、必要に応じて、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、染料、顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

#### (透明導電性被膜付基材の製造方法)

本発明に係る透明導電性被膜付基材は以下のようにして製造することができる

#### (透明導電性微粒子層の形成)

まず、平均粒子径が1～200nmである金属微粒子と極性溶媒とを含む透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成する。

このとき用いる透明導電性被膜形成用塗布液は、金属微粒子と、極性溶媒とを含有する。金属微粒子および極性溶媒としては、前述と同様のものが挙げられる。

透明導電性被膜形成用塗布液中の金属微粒子は、塗布液の重量に対して0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の量で含まれていることが望ましい。

また、このような透明導電性被膜形成用塗布液には、金属微粒子以外の導電性微粒子が添加されていてもよい。このような導電性微粒子としては前述のものと同様のものが挙げられる。

透明導電性微粒子層を形成する方法としては、たとえば、前記透明導電性被膜形成用塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの方法で、基材上に塗布したのち、常温～約90℃の範囲の温度で乾燥する。

透明導電性被膜形成用塗布液中に上記のようなマトリックス成分が含まれている場合には、マトリックス成分の硬化処理を行ってもよい。

硬化処理としては、従来公知の加熱硬化、電磁波照射やアンモニアガスなどに

よるガス硬化などの方法が挙げられる。

上記のような方法によって形成された透明導電性微粒子層の膜厚は、約50～200nmの範囲が好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

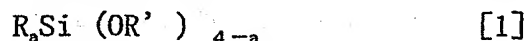
#### (透明被膜の形成)

ついで該微粒子層上に透明被膜形成用塗布液を塗布して前記透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成する。

透明被膜の膜厚は、50～300nm、好ましくは80～200nmの範囲であることが好ましく、このような範囲の膜厚であると優れた反射防止性を発揮する。透明被膜の形成方法としては、特に制限はなく、この透明被膜の材質に応じて、真空蒸発法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいは上述したようなディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの湿式薄膜形成方法を採用することができる。

上記透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合、従来公知の透明被膜形成用塗布液（特開平10-188681号公報（U.S.P-6136228号に対応）参照）を用いることができる。このような透明被膜形成用塗布液としては、具体的に、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物を透明被膜形成成分として含む塗布液が用いられる。

本発明では、透明被膜形成用塗布液として加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液を含むシリカ系透明被膜形成用塗布液が好ましく、特に下記一般式 [1] で表される有機珪素化合物の加水分解重縮合物を含有していることが好ましい。このような塗布液から形成されるシリカ系被膜は、金属微粒子含有の導電性微粒子層よりも屈折率が小さく、得られる透明被膜付基材は反射防止性に優れている。



(式中、Rはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、R'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$  ( $n=1\sim4$ ) または水素原子であり、aは0～3の整数である。)

このような有機珪素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

上記の有機珪素化合物の1種または2種以上を、たとえば水-アルコール混合溶媒中で酸触媒の存在下、加水分解すると、有機珪素化合物の加水分解重縮合物を含む透明被膜形成用塗布液が得られる。このような塗布液中に含まれる被膜形成成分の濃度（重量百分率：塗布液100 g中の被膜形成成分のグラム数）は、酸化物換算で0.5～2.0重量%であることが好ましい。

さらにまた、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および／または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した被膜を、乾燥時、または乾燥後に、150℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、X線、γ線などの電磁波を照射するか、あるいはアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

さらに、透明被膜形成用塗布液を塗布して被膜を形成する際に、透明導電性微粒子層を約40～90℃に保持しながら透明被膜形成用塗布液を塗布して、前記のような処理（乾燥、過熱及び硬化）を行うと、透明被膜の表面にリング状の凹凸が形成し、ガラスの少ないアンチグレアの透明被膜付基材が得られる。

#### [表示装置]

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、特定の金属微粒子からなる透明導電性微粒子が形成されているので、電磁遮蔽に必要な $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の範囲の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有しており、このような透明導電性被膜付基材は、表示装置の前面板として好適に用いられる。

本発明に係る表示装置は、ブラウン管（CRT）、蛍光表示管（FIP）、プラズマ

ディスプレイ（RDP）、液晶用ディスプレイ（LCD）などのような電氣的に画像を表示する装置であり、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えている。

従来の前面板を備えた表示装置を作動させると、前面板に画像が表示されると同時に電磁波が前面板から放出されることが知られている。本発明に係る表示装置では、前面板が $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような電磁波を遮蔽でき、この電磁波の放出に伴って生じる電磁場を効果的に低減することができる。

また、表示装置の前面板で反射光が生じると、この反射光によって表示画像が見にくくなるが、本発明に係る表示装置では、前面板が可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような反射光を効果的に防止することができる。

さらに、ブラウン管の前面板が、本発明に係る透明導電性被膜付基材で構成され、この透明導電性被膜のうち、透明導電性微粒子層、その上に形成された透明被膜の少なくとも一方に少量の染料または顔料が含まれている場合には、これらの染料または顔料がそれぞれ固有な波長の光を吸収し、これによりブラウン管から放映される表示画像のコントラストを向上させることができる。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように、硝酸パラジウム2水塩9.6g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄0.1g ( $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ :  $4.14 \times 10^{-4}$ モル) を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤としてクエン酸3ナトリウム水溶液200g (0.218モル: 6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液81.2g ( $7.3 \times 10^{-2}$ モル: 2モル/モル金属) を加え、温度20°Cで窒素雰囲気下で20時間攪拌して、金属微粒子（P-1）の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液（脱塩目的）6.1 gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-1）の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子（P-1）の水分散液をナノマイザーシステム（ナノマイザー（株）：LA-33-S）で処理して金属微粒子（P-1）の水単分散液（水分散媒に金属微粒子が凝集、沈降することなく分散したもの）を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換した容器（ロータリーエバポレーター）に封入し、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の金属微粒子（P-1）の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子（P-1）のナノマイザー処理後の平均粒子径、ナノマイザー処理前の流動電位を評価した。結果を表1に示す。

金属微粒子の平均粒子径は、マイクロトラック粒度分析計（（株）日機装製：9340-UPA）を使用して評価した。流動電位は、流動電位測定装置（Mutec社製：PCD-03-PH）により、上記濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-1）の水分散液を0.5重量%に希釈した水分散液について、滴定液（Metron社製：0.001N Poly-Dadmac溶液）を用いて滴定して求めた。

## 実施例2

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸銀水溶液6.12g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄水溶液0.1g ( $4.2 \times 10^{-4}$ モル) を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム200g (0.219モル：6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液76.5g ( $3.64 \times 10^{-2}$ モル/モル金属) を加え、温度20°Cで窒素雰囲気下で20時間攪拌して、金属微粒子（P-2）の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1 gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-2）の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子（P-2）の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子（P-2）の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換した

ロータリーエバポレーターに封入し、ついで水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の金属微粒子(P-2)の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子(P-2)について実施例1と同様に平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例3

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸パラジウム2水塩8.53g ( $3.2 \times 10^{-2}$ モル)、硝酸銀0.34g ( $0.2 \times 10^{-2}$ モル)およびクエン酸鉄水溶液0.094g ( $3.91 \times 10^{-4}$ モル)を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液189g (0.206モル:6モル/モル金属)を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液76.5g ( $6.88 \times 10^{-2}$ モル:2モル/モル金属)を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で20時間攪拌して、金属微粒子(P-3)の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子(P-3)の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子(p-3)の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子(P-3)の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の金属微粒子(P-3)の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子(P-3)について実施例1と同様に平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例4

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸パラジウム2水塩9.6g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル)およびクエン酸鉄水溶液0.165g ( $6.87 \times 10^{-4}$ モル)を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム202g (0.22モル)

ル：6モル／モル金属）を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液81.6g ( $7.34 \times 10^{-2}$ モル：2モル／モル金属）を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で20時間攪拌して、金属微粒子（P-4）の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-4）の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子（P-4）の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子（P-4）の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子1モル（金属の合計）当たり0.02モルの酸化剤としての酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子（P-4）の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-4）の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子（P-4）の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子（P-4）について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例5

実施例1と同様にして、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-1）の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子（P-1）の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子（P-1）の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子1モル（金属の合計）当たり0.1モルの酸化剤としての酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子（P-1）の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子（P-5）の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子（P-5）の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。



得られた金属微粒子 (P-5) について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例6

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸パラジウム2水塩9.6g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄0.184g ( $7.63 \times 10^{-4}$ モル) を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液203g (0.221モル:6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液81.8g ( $7.35 \times 10^{-2}$ モル:2モル/モル金属) を加え、温度20°Cで窒素雰囲気下で20時間攪拌して、金属微粒子 (P-6) の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-6) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-6) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-6) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子1モル (金属の合計) 当たり0.02モルの酸化剤としての酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子 (P-6) の表面の一部が酸化物および/または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-6) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-6) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-6) について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例7

実施例2と同様にして、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-2) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-2) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-2) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換した

ロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属1モル当たり0.01モルの酸化剤としての過酸化水素水溶液を封入し、攪拌しながら、金属微粒子(P-2)の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子(P-7)の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子(P-7)の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子(P-7)について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例8

実施例7において、金属微粒子の合計金属1モル当たり0.02モルの酸化剤としての過酸化水素水溶液を用いた以外は実施例7と同様にして、濃度が2.5重量%の金属微粒子(P-8)の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子(P-8)の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた表面部分酸化金属微粒子(P-8)について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例9

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように塩化ルテニウム2水塩8.77g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄0.091g ( $3.77 \times 10^{-4}$ モル)を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液200g (0.218モル:6モル/モル金属)を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の水素化ホウ素ナトリウム水溶液43.8g (0.362モル:10モル/モル金属)を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で1時間攪拌して、金属微粒子(P-9)の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子(P-9)の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-9) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-9) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属1モル当たり0.02モルの過酸化水素水溶液を封入し、撹拌しながら、金属微粒子 (P-9) の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-9) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-9) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-9) について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例1

純水100gに、硝酸パラジウム2水塩9.6g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) を添加して金属塩水溶液を調製した。ついで、この水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム198g (0.216モル:6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液80g ( $7.2 \times 10^{-2}$ モル:2モル/モル金属) を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で20時間撹拌して、金属微粒子 (P-10) の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-10) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-10) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-10) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の金属微粒子 (P-10) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-10) について、実施例1と同様に平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。ナノマイザー処理後の別途測定したTEM写真による粒子径5 $\mu$ mに比べて大きく、金属微粒子が凝集していた。

## 比較例2

比較例1と同様にして、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-10) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-10) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-10) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属1モル当たり0.02モルの酸素を封入し、撹拌しながら、金属微粒子 (P-10) の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-11) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-11) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-11) について、実施例1と同様に平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。ナノマイザー処理後の別途測定したTEM写真による粒子径 $5\mu\text{m}$ に比べて大きく、金属微粒子が凝集していた。

## 比較例3

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸パラジウム2水塩9.6g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄0.79g ( $3.23 \times 10^{-3}$ モル) を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液216g (0.235モル : 6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液86.7g ( $7.8 \times 10^{-2}$ モル : 2モル/モル金属) を加え、温度20°Cで窒素雰囲気下で20時間撹拌して、金属微粒子 (P-12) の分散液を調製した。

得られた分散液から金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-12) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-12) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-12) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-

ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の金属微粒子 (P-12) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-12) について実施例1と同様に平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例4

比較例3と同様にして、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-12) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-12) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-12) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属1モル当たり0.02モルの酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子 (P-12) の表面の一部が酸化物および/または水酸化物である濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-13) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-13) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-13) について、酸化後の水分散液で平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例5

純水100gに、硝酸銀6.1g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) を添加して硝酸銀水溶液を調製した。ついで、この硝酸銀水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液198g (0.216モル: 6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液80g ( $7.2 \times 10^{-2}$ モル: 2モル/モル) を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で1時間攪拌して、金属微粒子 (P-14) の分散液を調製した。

得られた分散液は、金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-14) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-14) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して

金属微粒子 (P-14) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の金属1モル当たり0.02モルの酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子 (P-14) の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である金属微粒子 (P-14) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-14) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-14) について平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例6

純水100gに、金属に換算した重量割合が表1に示す割合となるように硝酸銀6.1g ( $3.6 \times 10^{-2}$ モル) およびクエン酸鉄0.8g ( $3.28 \times 10^{-3}$ モル) を添加して混合金属塩水溶液を調製した。ついで、この混合金属塩水溶液に安定化剤として濃度30重量%のクエン酸3ナトリウム水溶液216g (0.236モル:6モル/モル金属) を加え、ついで還元剤として濃度25重量%の硫酸第1鉄水溶液87g ( $7.85 \times 10^{-2}$ モル:2モル/モル金属) を加え、温度20℃で窒素雰囲気下で1時間攪拌して、金属微粒子 (P-15) の分散液を調製した。

得られた分散液は、金属微粒子を遠心分離機により分離回収し、濃度1重量%の塩酸水溶液6.1gで洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-15) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-15) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-15) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属モル数の0.02モルの酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子 (P-15) の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である金属微粒子 (P-15) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-15) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-15) について平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。ナノマイザー処理後の別途測定したTEM写真による粒子径 $6\mu\text{m}$ に比べて大きく、金属微粒子が凝集していた。

#### 比較例7

比較例3と同様にして、金属換算で濃度が2.5重量%の金属微粒子 (P-12) の水分散液を調製した。

ついで、金属微粒子 (P-12) の水分散液をナノマイザーシステムで処理して金属微粒子 (P-12) の水単分散液を調製した。これを、内部を窒素ガスで置換したロータリーエバポレーターに封入し、ついで金属微粒子の合計金属モル数の0.4モルの酸素を封入し、攪拌しながら、金属微粒子 (P-12) の表面の一部が酸化物および／または水酸化物である金属微粒子 (P-16) の水分散液を調製した。

つぎに、水を4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンに置換して濃度が4.0重量%の表面部分酸化金属微粒子 (P-16) の4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液を調製した。

得られた金属微粒子 (P-16) について、平均粒子径、流動電位を評価した。結果を表1に示す。ナノマイザー処理後の別途測定したTEM写真による粒子径 $5\mu\text{m}$ に比べて大きく、金属微粒子が凝集していた。

表 1

	微粒子 NO.	調合金屬塩溶液組成				還元剤		酸化剤		生成金屬微粒子組成				平均粒 子徑 nm	流動 電位 $\mu\text{eq/g}$
		Fe wt%	Ag wt%	Pd wt%	Ru wt%	種類	添加量 mol/mol-Metal	種類	添加量 mol/mol-Metal	Fe wt%	Ag wt%	Pd wt%	Ru wt%		
実施例 1	P-1	0.6	—	99.4	—	硫酸第 1 鉄	2	—	—	0.5	—	99.5	—	4	100
実施例 2	P-2	0.6	99.4	—	—	硫酸第 1 鉄	1	—	—	0.5	99.5	—	—	5	80
実施例 3	P-3	0.6	9.9	89.5	—	硫酸第 1 鉄	2	—	—	0.5	9.9	89.6	—	4	90
実施例 4	P-4	0.1	—	99.9	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	0.1	—	99.9	—	5	120
実施例 5	P-5	0.6	—	99.4	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.1	0.5	—	99.5	—	5	180
実施例 6	P-6	1.1	—	98.9	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	1.0	—	99.0	—	5	200
実施例 7	P-7	0.6	99.4	—	—	硫酸第 1 鉄	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.01	0.5	99.5	—	—	7	170
実施例 8	P-8	0.6	99.4	—	—	硫酸第 1 鉄	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.02	0.5	99.5	—	—	10	180
実施例 9	P-9	0.6	—	—	99.4	水素化鈉 元素ナトリウム	10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.02	0.5	—	—	99.5	15	180
比較例 1	P-10	—	—	100	—	硫酸第 1 鉄	2	—	—	0.05	—	99.95	—	300	40
比較例 2	P-11	—	—	100	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	0.05	—	99.95	—	200	40
比較例 3	P-12	4.5	—	95.5	—	硫酸第 1 鉄	2	—	—	4.00	—	96.0	—	4	260
比較例 4	P-13	4.5	—	95.5	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	4.00	—	96.0	—	5	280
比較例 5	P-14	—	100	—	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	0.05	99.5	—	—	5	50
比較例 6	P-15	4.5	95.5	—	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.02	4.00	96.0	—	—	250	40
比較例 7	P-16	4.5	—	95.5	—	硫酸第 1 鉄	2	O <sub>2</sub>	0.4	4.00	—	96.0	—	500	30



## 実施例10～18及び比較例8～14

## a) マトリックス形成成分液 (M) の調製

正珪酸エチル ( $\text{SiO}_2$ : 28重量%) 50g、エタノール194.6g、濃硝酸1.4gおよび純水34gの混合溶液を室温で5時間攪拌して $\text{SiO}_2$ 濃度5重量%のマトリックス形成成分を含む液 (M) を調製した。

## b) 透明導電性被膜形成用塗布液の調製

表1に示す (P-1) ～ (P-16) の各4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン分散液7重量部、上記マトリックス形成成分液 (M) 1.1重量部、エタノール81.9重量部、ブチルセルソルブ10重量部、クエン酸0.005重量部とを混合して各固形分濃度が0.335重量%の透明導電性被膜形成用塗布液 (C-1) ～ (C-16) を調製した。

## [塗布液安定性の評価]

上記各透明導電性被膜形成用塗布液を50℃で24時間保持した後、沈降物の有無を確認し、沈降物の無い場合にはマイクロトラック粒度分析計 ((株) 日機装製: 9340-UPA) にて粒度分布を測定し、以下の基準で評価した。結果を表2に示す。

## 評価基準:

沈降物無し、かつ粒子径変化無し	: ◎
沈降物無し、僅かに粒子径変化あり	: ○
沈降物無し、かなり粒子径変化あり	: △
沈降物あり	: ×

## c) 透明被膜形成用塗布液の調製

上記マトリックス形成成分液 (M) に、エタノール/ブタノール/ジアセトンアルコール/イソプロパノール (2:1:1:5重量混合比) の混合溶媒を加え、 $\text{SiO}_2$ 濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液を調製した。

## d) 透明導電性被膜付パネルガラスの製造

ブラウン管用パネルガラス (14 inches) の表面を40℃で保持しながら、得られる透明導電性被膜の膜厚が20nmとなるように、スピナー法で150rpm、90秒の条件で上記透明導電性被膜形成用塗布液 (C-1) ~ (C-16) をそれぞれ塗布し乾燥した。

ついで、このようにして形成された透明導電性微粒子層上に、同じように、得られる透明被膜の膜厚が100nmとなるようにスピナー法で100rpm、90秒の条件で透明被膜形成用塗布液を塗布し、乾燥し、160℃で30分間焼成して透明導電性被膜付基材を得た。

得られた透明導電性被膜付基材について、以下の評価を行った。

#### [表面抵抗、ヘーズ及び透過率]

これらの透明導電性被膜付基材の表面抵抗を表面抵抗計 (三菱油化 (株) 製: LORESTA) で測定し、ヘーズをヘーズコンピューター (日本電色 (株) 製: 3000 A) で測定した。

透過率は分光光度計 (日本分光 (株) 製: HI-VIS V-560) により測定した。

#### [スクラッチ強度 (1) ]

透明導電性被膜付基材の透明被膜上に標準試験針 ((株) ロックウェル製: 硬度HRC-60、 $\Phi=0.5\text{mm}$ ) をセットし、1kgの加重をかけ、30~40mmのストロークで掃引した後、1000ルクス照明下、被膜表面から45cm離れて被膜表面の目視観察を行った。

引っ掻き傷が全く観察されない : ◎

蛍光灯下で反射色が変化 (紫色から赤色へ) : ○

蛍光灯下で反射色がなく傷が観察される : △

下地 (ガラス基板) が見える : ×

#### [耐久性]

耐久性は以下の項目①から④を評価した。

##### ①色調変化 (HCl)

上記で得た透明導電性被膜付基材を、濃度10重量%のHCl水溶液に72時間浸漬した後、透過率を測定し、処理前の透過率と比較し、以下の基準で評価した。

$$\text{透過率変化 (\%)} = \frac{\text{処理前の透過率} - \text{処理後の透過率}}{\text{処理前の透過率}}$$

透過率変化0~1%未満 : ○

透過率変化1以上~5%未満 : △

透過率変化5%以上 : ×

#### ②色調変化 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

上記で得た透明導電性被膜付基材を、濃度10重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液に72時間浸漬した後、透過率を測定し、処理前の透過率と比較し、同様に上記基準で評価した。

#### ③スクラッチ強度 (2)

色調変化 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) と同様に処理した後、スクラッチ強度を測定した。

#### ④表面抵抗 (2)

色調変化 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) におけると同様に処理した後、表面抵抗を測定した。

結果をあわせて表2に示す。

表 2

	塗布 液安 定性	透明導電性被膜付基材							
		表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	透過 率 %	ハース %	スクラッチ 強度	耐久性			
						表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	色調変化 HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	スクラッチ 強度
実施例 10	○	1,000	85	0.1	○	1,050	○	○	○
実施例 11	○	600	82	0.1	○	660	○	○	○
実施例 12	○	800	85	0.1	○	830	○	○	○
実施例 13	◎	1,500	85	0.1	○	1,500	○	○	○
実施例 14	◎	2,000	85	0.1	○	2,020	○	○	○
実施例 15	◎	2,000	85	0.1	○	2,020	○	○	○
実施例 16	◎	800	82	0.1	○	820	○	○	○
実施例 17	◎	1,000	82	0.1	○	1,020	○	○	○
実施例 18	◎	2,000	82	0.1	○	2,010	○	○	○
比較例 8	×	3,000	87	0.2	×	3,650	×	×	—
比較例 9	△	5,000	85	0.3	×	5,630	×	△	—
比較例 10	◎	5,000	87	0.3	△	5,350	△	×	×
比較例 11	◎	8,000	85	0.3	△	8,500	△	△	×
比較例 12	×	1,000	87	2.0	×	1,370	×	△	—
比較例 13	×	3,000	87	3.0	×	3,100	×	×	—
比較例 14	×	20,000	88	5.0	×	20,400	×	△	—

以上の結果から、本発明の金属微粒子を含む透明導電性被膜付基材は、耐久性が高く、高いスクラッチ強度を有している。また、実施例 4～9（実施例 13～18）で調製した塗布液は安定性が高く、ポットライフが長いという特徴を有している。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年03月30日出願の日本特許出願（特願2001-100356）に基づく

ものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明によれば、金属微粒子は特定範囲の少量の鉄を含むために、高い導電性を保持するとともに、鉄を含む合金的特性を有し、導電性被膜に用いた場合に鉄以外の金属の酸化やイオン化を抑制することができ、粒子成長が抑制されるので導電性や光透過率の低下を抑制することができる。さらに、粒子表面が酸化されている金属微粒子は、流動電位が高く、分散性や安定性に優れている。

このような金属微粒子を含む透明導電性被膜形成用塗布液はポットライフが長く、この透明導電性被膜形成用塗布液を用いると、導電性及び電磁遮蔽性に優れるとともに信頼性が高い、透明導電性被膜が形成された透明導電性被膜付基材を得ることができる。また、この金属微粒子は、分散性や安定性に優れているので有機安定化剤の使用量を少なくでき、塗膜を形成した後に有機安定化剤を除去することが容易であり、また有機安定化剤が残存して導電性を阻害することを抑制することができる。また、従来のように有機安定化剤を除去するため被膜形成後の基材を400℃以上の高温で焼成する必要がなく、低温で除去することができるので高温焼成による金属微粒子の凝集、融着を防止できるとともに、得られる被膜のヘーズの劣化を防止できる。

本発明に係る金属微粒子の製造方法によれば、上記した金属微粒子を効率よく得ることができる。

本発明によれば、導電性及び電磁遮蔽性に優れるとともに信頼性が高い透明導電性被膜を形成しうるポットライフの長い透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができる。

また、本発明によれば、導電性及び電磁遮蔽性に優れるとともに信頼性が高い、透明導電性被膜が形成された透明導電性被膜付基材を得ることができる。

このような透明導電性被膜付基材を表示装置の前面板として用いれば、電磁遮蔽性に優れるとともに反射防止性にも優れた表示装置を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 鉄と鉄以外の金属とを含む金属微粒子であって、平均粒子径が1～200nmの範囲にあり、鉄の含有量が0.1～3.0重量%の範囲にあることを特徴とする金属微粒子。
2. 前記鉄以外の金属がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbからなる群から選ばれる1種以上の金属であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の金属微粒子。
3. 前記金属微粒子の表面の一部が酸化物および／または水酸化物になっていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の金属微粒子。
4. 前記金属微粒子濃度が0.5重量%の水分散液の流動電位が、50～300  $\mu$ eq/gの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の金属微粒子。
5. 水および／または有機溶媒からなる溶媒中、還元剤の存在下で、金属微粒子中の鉄の含有量が0.1～3.0重量%の範囲となるように、鉄の塩と鉄以外の金属の1種以上の塩を還元することを特徴とする金属微粒子の製造方法。
6. 前記鉄の塩と、鉄以外の1種以上の金属の塩とを還元して金属微粒子を製造したのち、さらに、酸化剤を加え、金属微粒子表面の少なくとも一部を酸化することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の金属微粒子の製造方法。
7. 請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の金属微粒子と極性溶媒とを含む透明導電性被膜形成用塗布液。
8. 基材と、基材上の透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設け

られ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなる透明導電性被膜付基材において、透明導電性微粒子層が請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の金属微粒子からなることを特徴とする透明導電性被膜付基材。

9. 請求の範囲第 8 項に記載の透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02852

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6136228 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Full text & JP 10-188681 A Full text	1-9
Y	JP 3-245405 A (Asahi Kasei Corp.), 01 November, 1991 (01.11.91), Full text (Family: none)	1-9
Y	Toray Research Center, Inc., Edited and published by Chosa Kenkyu Bunon "Muki Nano-biryushi no Shintenkai" 01 August, 1999 (01.08.99), page 6	1-9
Y	JP 2001-68322 A (Toda Kogyo K.K.), 16 March, 2001 (16.03.01), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 February, 2002 (12.02.02)

Date of mailing of the international search report  
30 April, 2002 (30.04.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02852

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-49301 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Full text (Family: none)	1-9
Y	Edited by Genji JIMBO et al., "Biryushi Handbook" Published by Asakura Shoten, 01 September, 1991 (01.09.91), page 68	1-9
Y	JP 04-323310 A (Daido Steel Co., Ltd.), 12 November, 1992 (12.11.92), Full text (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B22F1/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B22F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	次頁参照	

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.02.02

国際調査報告の発送日

30.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正

4 K

7 4 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6136228 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.,) 2000. 10. 24 全文 &JP 10-188681 A 全文	1-9
Y	JP 3-245405 A (旭化成工業 株式会社) 1991. 11. 01 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	株式会社 東レリサーチセンター調査研究部門編&発行 「無機ナノ微粒子の新展開」1999. 08. 01 p 6	1-9
Y	JP 2001-68322 A (戸田工業株式会社) 2001. 03. 16 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-49301 A (住友金属鉱山株式会社) 2001. 02. 20 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	神保元二 外5名 編「微粒子ハンドブック」朝倉書店発行 1991. 09. 01 68 p	1-9
Y	JP 04-323310 A (大同特殊鋼株式会社) 1992. 11. 12 全文 (ファミリーなし)	1-9